

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-52075

(P2004-52075A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl.⁷

C23C 8/10
C23C 8/02
C23C 8/26

F I

C23C 8/10
C23C 8/02
C23C 8/26

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-214089 (P2002-214089)
(22) 出願日 平成14年7月23日 (2002.7.23)

(71) 出願人 593222366
株式会社カナック
静岡県静岡市沓谷6丁目13番5号
(74) 代理人 100098936
弁理士 吉川 晃司
(74) 代理人 100098888
弁理士 吉川 明子
(72) 発明者 堀越 康弘
静岡県静岡市沓谷6丁目13番5号 株式
会社カナック内

(54) 【発明の名称】 耐浸食性複合材料

(57) 【要約】

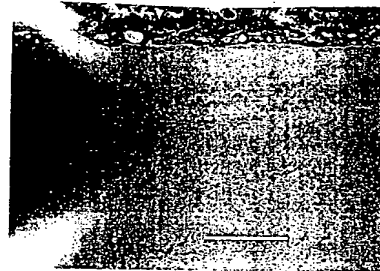
【課題】 Sn ・ Ag ・ Cu のようなPbフリーはんだ材料の溶融温度は220～280℃程度と高いので、慣用されてきたオーステナイト系ステンレス鋼ではんだ槽のろつば等を構成すると直ぐ浸食されてしまう。

【解決手段】 オーステナイト系ステンレス鋼の基材と、その表面に形成された窒化層と、さらに前記窒化層の上に形成された酸化層とから構成される複合材料。好ましくは、酸化層側の表面が粗面化されている。この材料は溶融はんだ材料に対して優れた耐浸食性を示す。減圧雰囲気下におけるアンモニアと活性窒素を含む窒化促進ガスを利用したガス窒化処理によって、オーステナイト系ステンレス鋼の表面に窒化層を形成すると、その上に酸化層を形成し易い。

【選択図】

図 6

ステンレス+窒化層(CrN)+酸化層+粗表面(本発明品)



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】

オーステナイト系ステンレス鋼の基材と、その表面に形成された窒化層と、さらに前記窒化層の上に形成された酸化層とから構成される複合材料であり、溶融はんだ材料に対して優れた耐浸食性を示すことを特徴とする耐浸食性複合材料。

【請求項2】

請求項1に記載の耐浸食性複合材料において、酸化層側の表面が粗面化されていることを特徴とする耐浸食性複合材料。

【請求項3】

請求項2に記載の耐浸食性複合材料において、酸化層側の表面粗度 (R_a) が $2 \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする耐浸食性複合材料。 10

【請求項4】

請求項1から3のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、窒化層に窒化クロムが形成されていることを特徴とする耐浸食性複合材料。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、酸化層の厚さが $1 \sim 7 \mu m$ であることを特徴とする耐浸食性複合材料。

【請求項6】

請求項1から5のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、窒化層の厚さが $20 \sim 100 \mu m$ であることを特徴とする耐浸食性複合材料。 20

【請求項7】

請求項1から6のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、酸化層中の Fe, O における $j / (i + j)$ の酸素比率が $50 \sim 57$ 原子%であることを特徴とする耐浸食性複合材料。

【請求項8】

溶融はんだ材料に対して優れた耐浸食性を示す耐浸食性複合材料の製造方法において、減圧雰囲気下におけるアンモニアと活性窒素を含む窒化促進ガスを利用したガス窒化処理によって、オーステナイト系ステンレス鋼の表面に窒化層を形成する工程、及び、該窒化層の表面を酸化して酸化層を形成する工程を含む製造方法。

【請求項9】

請求項8に記載の耐浸食性複合材料の製造方法において、ガス窒化処理の前に、オーステナイト系ステンレス鋼の表面を粗面化する工程をさらに含むことを特徴とする製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い溶融温度を有するPbフリーはんだ材料にも浸食されない金属材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、はんだ材料としては、SnPbといった(Pb)鉛系のものが一般的に使用されていたが、近年は、環境規制の強化により人体等に有害なPbを含まない材料(Pbフリーはんだ材料)への転換が求められている。 40

そこで、SnAgCuのようなPbフリーはんだ材料が用いられているが、SnPbの溶融温度は $180 \sim 220^\circ C$ 程度なのに対し、SnAgCuなどのPbフリーはんだ材料の溶融温度は $220 \sim 280^\circ C$ 程度と高い。

【0003】

はんだ槽のつぼのみでなく、チェーン、爪、ヒータ保護管などのはんだ材料に接触する部材の構成材料としては、耐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が従来から用いられている。

しかしながら、この $220 \sim 280^\circ C$ という高温では、Pbフリーの溶融はんだ材料が活 50

性化されてオーステナイト系ステンレス鋼への浸食を進行させ、その寿命を短くしてしまうという問題が生じている。

そのため、220～280℃という高温でもはんだ材料に浸食されないチタン（Ti）材が、部材の材料として用いられるようになってきたが、チタン材は非常に高価であり、Pbフリーはんだ材料を用いるフローはんだ付け装置等の価格が高くなってしまいうことになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記現状に鑑み、本発明者らは、高い溶融温度で溶融されたSnAgCuなどのPbフリーの溶融はんだ材料と高温で長時間接触していても浸食が進まず、且つ、安価な材料を開発することを課題とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究を行い、本願出願人が開発した特殊なガス窒化処理方法の一種であるカナック処理を、オーステナイト系ステンレス鋼に施して、その表面にFeが含まれる窒化層を形成し、さらにその窒化層の表面を酸化して窒化層の上に酸化層を形成することにより、高温の溶融はんだ材料による浸食を劇的に防止することができるところを見出し、本発明に到達した。

【0006】

請求項1の発明は、オーステナイト系ステンレス鋼の基材と、その表面に形成された窒化層と、さらに前記窒化層の上に形成された酸化層とから構成される複合材料であり、溶融はんだ材料に対して優れた耐浸食性を示すことを特徴とする耐浸食性複合材料である。

【0007】

請求項2の発明は、請求項1に記載の耐浸食性複合材料において、酸化層側の表面が粗面化されていることを特徴とする耐浸食性複合材料である。

【0008】

請求項3の発明は、請求項2に記載の耐浸食性複合材料において、酸化層側の表面粗度（Ra）が2～50μmであることを特徴とする耐浸食性複合材料である。

【0009】

請求項4の発明は、請求項1から3のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、窒化層に窒化クロムが形成されていることを特徴とする耐浸食性複合材料である。

【0010】

請求項5の発明は、請求項1から4のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、酸化層の厚さが1～7μmであることを特徴とする耐浸食性複合材料である。

【0011】

請求項6の発明は、請求項1から5のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、窒化層の厚さが20～100μmであることを特徴とする耐浸食性複合材料である。

【0012】

請求項7の発明は、請求項1から6のいずれかに記載の耐浸食性複合材料において、酸化層中のFe、Oにおけるj/（i+j）の酸素比率が50～57原子％であることを特徴とする耐浸食性複合材料である。

【0013】

請求項8の発明は、溶融はんだ材料に対して優れた耐浸食性を示す耐浸食性複合材料の製造方法において、減圧雰囲気下におけるアンモニアと活性窒素を含む窒化促進ガスを利用したガス窒化処理によって、オーステナイト系ステンレス鋼の表面に窒化層を形成する工程、及び、該窒化層の表面を酸化して酸化層を形成する工程を含む製造方法である。

【0014】

請求項9の発明は、請求項8に記載の耐浸食性複合材料の製造方法において、ガス窒化処理の前に、オーステナイト系ステンレス鋼の表面を粗面化する工程をさらに含むことを特徴とする製造方法である。

10

20

30

40

50

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の複合材料は、オーステナイト系ステンレス鋼の表面に窒化層を有し、さらにその上に酸化層を有することを特徴とする。

【0016】

本発明において基材として用いるオーステナイト系ステンレス鋼は、従来から耐食性材料として使用されてきたものであり、例えば、SUS201、SUS202、SUS301、SUS302、SUS303、SUS303Se、SUS304、SUS304L、SUS304N1、SUS304N2、SUS304LN、SUS305、SUS309S及びSUS310SなどのJIS規格品を挙げることができるが、これらに限定されることはない。

【0017】

オーステナイト系ステンレス鋼の表面に存在する窒化層は、後述する最表層である酸化層に対する溶融はんだ材料の衝撃を緩衝するために形成されたものである。

その厚さは、好ましくは20～100μm、より好ましくは30～100μmの範囲である。この範囲内であれば、緩衝効果を安定して発揮できる。

【0018】

窒化層の上に存在する酸化層は、溶融はんだ材料の浸食をブロック（阻止）するために形成されたものである。

酸化層は、窒化層に含まれるFeが酸化されて形成される、Fe₂O₃で示される酸化鉄からなる多孔質層である。ここで、酸化層中のFe、Oにおけるj/(i+j)の酸素比率は、好ましくは50～57原子%である。O（酸素）の原子%が57原子%を超えると、層強度が弱くなり易く、一方、Oの原子%が50重量%未満では、所望のブロック効果が発揮され難いからである。

酸化層の厚さは、好ましくは1～7μmである。酸化層の厚さが1μmより薄いと、はんだ材料による浸食に対するブロック効果が不十分となり、7μmを超えると、脆い化合物層が形成される可能性が高くなるため好ましくない。

【0019】

本発明の複合材料は、酸化層側の表面、すなわち最表面が平滑でなく凸凹状に粗面化されていることが好ましい。溶融はんだ材料と直接接触する最表面の酸化層が粗面化されていることによって、微細な凹部に溶融はんだ材料が入り込みにくくなり、結果として、粗面化されていない場合よりも材料が浸食されにくくなり、寿命がそれだけ長くなる。

最表面を粗面化する方法については後述する。表面粗度(Ra)は、酸化層と溶融はんだ材料の濡れ性特性から、好ましくは2～50μm程度であるが、最適な粗度は、溶融温度、はんだ材料の組成、溶融はんだ材料の流動条件等によって適宜決定すべきである。

なお、表面粗度(Ra)は、金属組織の断面の顕微鏡写真に基づいて測定したものである。

【0020】

本発明の複合材料は、上記のような構成を有しており、フローはんだ付け装置における、溶融温度の高いはんだ材料と接触する部材（はんだ溶けの他、プリント基板搬送用のチェーン、爪等の溶融はんだ材料と接触する附属部品を含む）を構成する材料として好適である。

【0021】

次に、本発明に係る複合材料の製造方法の一例について説明する。

本発明の方法において、窒化層の形成は、本願出願人が開発した「カナック処理」と称するガス窒化処理の一種を用いることが好ましい。カナック処理とは、減圧炉中で、480～550℃に加熱しながら、炉内にアンモニアと活性窒素を含む窒化促進ガス(N₂ + N₂H₄ + O₂ + N⁻)を導入して3～10時間処理して被処理物の内部へ窒素を拡散浸透さ

せる方法である。

【0022】

カナック処理の原理は、高度の真空中における窒化促進ガス ($N_2 + NH_3 + O_2 + N^-$) 中の活性窒素 (N^-) の運動エネルギーによる拡散効果により、鋼中のCが窒化源としてのアンモニアと反応してCとNが生成されるというものである。

なお、窒化促進ガス中、 N_2 は窒化反応安定のために含まれており、 O_2 は特殊酸化物形成のために含まれている。

なお、カナック処理は、これまでは主に、ステンレス鋼を含む種々の鋼の表面硬化処理に用いられてきた技術である。

【0023】

従来の窒化処理方法（例えば、ガス軟、塩浴、プラズマ窒化など）では、本発明で必要とする厚さの窒化層を形成しようとする、酸化層を形成するのに必要な未化合状態のFe量が減少し、 $Fe_{2-3}N$ 、 FeO_4 、 Fe_4N などが多くなり、その上に所望の厚さの Fe_3O_4 からなる酸化層の形成が困難になる場合がある。逆に所望の厚さの酸化層を形成するのに必要な未化合状態のFe量を残存させるために薄く窒化層を形成すると、窒化層によるはんだ材料に対する緩衝効果が不十分となる場合があり、窒化層の厚さと残存Fe量のバランスをとることが難しい。これに対し、カナック処理によれば、所望の厚さの窒化層を形成しても所望の厚さの酸化層を形成するのに必要な量の未化合状態のFeが残存するので、窒化層の厚さと残存Fe量とのバランスに配慮する必要がなく、より容易に所望の窒化層を形成することができるので好ましい。

【0024】

なお、カナック処理は、被処理物にほとんど歪みが生じず、再仕上げ加工が不要であり、複雑な形状物（例えば、細孔の内面など）であっても均一に窒化層を形成でき、また、硬化表面の溶接が容易にでき、割れ、ピンホールなどが発生しないという特徴を有している。

【0025】

酸化層 (Fe_3O_4 層) の形成は、窒化層を有するオーステナイト系ステンレス鋼を、酸化性ガス雰囲気中で加熱して行う。好ましくは、空気雰囲気中400～550℃の温度で0.5～8時間加熱することにより行う。

【0026】

次に、酸化層の表面が粗面化された本発明の複合材料を製造するための粗面化処理について説明する。

酸化層の表面を粗面化するには、基材のオーステナイト系ステンレス鋼の表面を粗面化した後、窒化処理及び酸化処理を行う。このようにすることにより、酸化層の表面が基材表面の粗さに追従して粗くなり、粗面化された酸化層が得られる。

なお、酸化層は厚さが通常1～7 μm と極めて薄く、また多孔質であるため、酸化層を形成してから酸化層そのものを粗面化することは実際上不可能である。

【0027】

最表層の表面粗度 (R_a) は2～50 μm の範囲であることが好ましい。基材の表面粗度 (R_a) の値より最表層の表面粗度 (R_a) は小さくなるので、最表層の所望の表面粗度から逆算して、基材の表面粗度を調整する。

【0028】

基材表面を粗面化するには、酸処理（酸洗い）、ガラスビーズ、カーボランダム等によるショットピーニング、プレス等によるテンフル加工、エンボス加工及びシボ加工などを用いることができる。

ショットピーニングに用いるガラスビーズ、カーボランダム等の粒子は、100～400メッシュ 粒子であることが好ましい。

【0029】

本発明の方法によれば、溶融温度の高いPbフリーはんだ材料と接触するフローはんだ付け装置等のはんだるっぽなどの部品が、高温の溶融はんだ材料によって浸食されるのを防

10

20

30

40

50

止でき、且つ、Ti材に比べて安価なオーステナイト系ステンレス鋼を基材とする金属材料を得ることができる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例、試験例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例、試験例になんら限定されるものではない。

【0031】

(比較例1)

基材として、SUS304のオーステナイト系ステンレス鋼(断面の金属組織写真を図1に示す)を用い、炉内温度を500℃に保持しながら、アンモニアガスを導入し厚さが60μmの窒化層を形成した。その上に酸化層の形成を試みたが、酸化層は形成できなかった。

得られた窒化層のみを有する複合材料の断面の金属組織写真を図2に示す。図中、下の白層は基材を示し、上の少し白みがかった黒層は窒化層を示す。

【0032】

(実施例)

基材として、SUS304のオーステナイト系ステンレス鋼を用い、下記のガス窒化処理及び酸化処理を行った。

(1)粗面化処理

ショットピーニングによる粗面化処理を行い、基材を粗面化した。

(2)ガス窒化処理(カナック処理)

試験片を減圧炉内に配置し、炉内温度を500℃、圧力を 10^{-3} mmHgに保持しながら、アンモニア20~40容量%、水素5~15容量%、酸素2~8容量%、残部が窒素からなり、窒素の一部(80原子%)がN⁻の形態で存在する混合ガスを導入し、8時間にわたって処理して厚さが60μmの窒化層を形成した。

(3)酸化処理

その後、試験片を空気中で、580℃の温度で8時間にわたって処理して厚さが1μmの酸化層を形成した。

【0033】

得られた複合材料の断面の金属組織写真を図3に示す。

元素分析の結果、得られた複合材料におけるFe、Oにおけるj/(i+j)の酸素比率は55原子%であった。

なお、酸化層の表面粗度(Ra)は2μmであった。

図中、下の白層は基材を示し、中間の少し白みがかった黒層は窒化層を示し、上の極薄層は酸化層を示す。

【0034】

(比較例2)

基材として、SUS304のオーステナイト系ステンレス鋼を用い、炉内温度を500℃に保持しながら、アンモニアガスを導入し厚さが40μmの窒化層を形成した。その上に酸化層の形成を試みたが、酸化層は形成できなかった。

【0035】

(試験例)溶損試験

SUS304オーステナイト系ステンレス鋼、上記比較例1で製造した同鋼表面に通常の窒化処理によって窒化層を形成した複合材料、及び上記実施例で製造した本発明の複合材料を用いて、Pbフリーはんだ材料(SnAgCu:Sn92%、Ag1%、Cu7%)による溶損試験を行った。

上記各材料と溶融はんだ材料を、温度280℃で100時間接触させた後、各材料の断面の金属組織写真を撮影した。溶損試験の結果を示す写真を図4~6に示す。

【0036】

図4~6を比較観察すると、オーステナイト系ステンレス鋼(図4)では、高温はんだ材

10

20

30

40

50

料と接触していた面の浸食がかなり進んでいることがわかる。比較例１で製造した窒化層のみが形成された複合材料（図５）では、浸食が進行し始めていることがわかる。これらに対し、実施例で製造した本発明の複合材料（図６）では、浸食は殆ど見られない

【００３７】

【発明の効果】

本発明によれば、酸化層が溶融はんだ材料による浸食のブロック層として機能し、窒化層が浸食はんだ材料に対する緩衝効果を発揮し、これら２層が合わさって高温のＰｂフリーはんだ材料によるオーステナイト系ステンレス鋼基材の浸食を劇的に防止することができる。

本発明の複合材料の製造方法によれば、溶融温度が高いＰｂフリーはんだ材料によっても浸食されない、チタン材に比べて安価なオーステナイト系ステンレス鋼を基材とする金属材料を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】各実施例、比較例において基材として用いたＳＵＳ３０４オーステナイト系ステンレス鋼の断面の金属組織を示す写真である。

【図２】ＳＵＳ３０４オーステナイト系ステンレス鋼の表面に通常の窒化処理によって窒化層のみが形成された複合材料（比較例１）の断面の金属組織を示す写真である。

【図３】粗面化したＳＵＳ３０４オーステナイト系ステンレス鋼の表面の上にカナック処理によって窒化層を形成し、さらにその上に酸化層を形成した本発明の複合材料（実施例）の断面の金属組織を示す写真である。

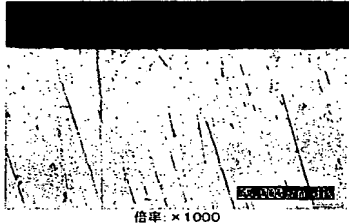
【図４】溶損試験後のＳＵＳ３０４オーステナイト系ステンレス鋼の断面の金属組織を示す写真である。

【図５】溶損試験後の通常のガス窒化処理によって窒化層のみが形成された複合材料（比較例１）の断面の金属組織を示す写真である。

【図６】溶損試験後の本発明の複合材料（実施例）の断面の金属組織を示す写真である。

【図１】

ステンレス（従来品）



倍率：×1000

【図３】

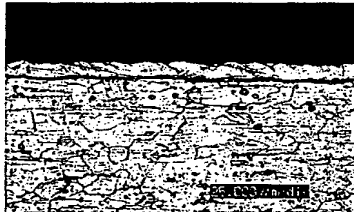
ステンレス+窒化層(CrN)+酸化層+粗表面（本発明品）



倍率：×1000

【図２】

ステンレス+窒化層(FeN)（比較品）



倍率：×1000

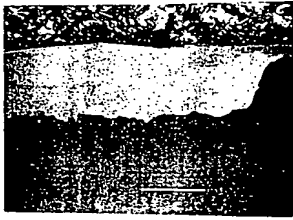


倍率：×2000

酸化層
窒化層
基材

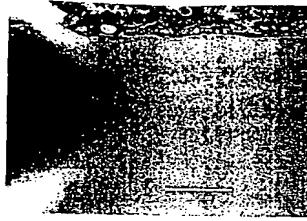
【図 4】

ステンレス(従来品)



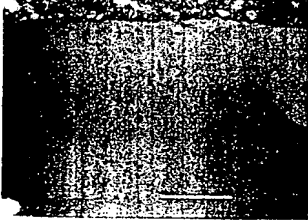
【図 6】

ステンレス+窒化層(CrN)+酸化層+粗表面(本発明品)



【図 5】

ステンレス+窒化層(FoN) (比較品)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.